石油製品用腐食防止剤の実験室的 評価法に対する諸因子の影響*

Effect of Variables in Laboratory Testing of Corrosion, Inhibitors for Refined Petroleum Products**

D. B. Boies & J. I. Bregman***

Corrosion, Vol. 13, No. 4, 277t~282t (1957) Apr.

緒 言

石油関係では腐食の問題が油井から製油所さらに需要家のタンクに至るまでつきまとってくる。製品の輸送や貯蔵の分野にも問題がある。腐食に影響を及ぼす条件は個々の場合で相違しているが、製品の腐食性や腐食防止剤の性能は、一つか二つの規定条件下で実験室的に決められることがよくある。

製品に添加する腐食防止剤の評価方法では ASTM D665-54 Turbine Oil Rusting Test,¹⁾ VV-L-791 Method Water Drop Test²⁾ およびこれらを改変したもの、たとえば燃料油タンクの腐食評価用として Wieland³⁾ らが採用した水滴法が主である。最近試験片の電気抵抗の変化を調べる方法が発表されている。^{4,5)}

軍規格では ASTM の改変法を採用しているが、イソオクタン海水混合物を用い、100°F で試験しており、実際に必要なパイプラインやタンカー等の腐食問題との間にほとんど関連性がない。水滴法も規定条件だけでの結果は実際への応用範囲が制限される。電気抵抗法はより実際に即したように種々の因子が検討されている。

つまり実験室で評価して有効な添加剤が実際使用しても有効となるようではなければならない。ある腐食系で有効な防止剤でも他の系にはきかぬことがよく知られている。したがって特殊用途に適する防止剤の選択に当っては、温度、かきまぜる程度、石油製品のタイプ、水の性質および系の酸素含有量をも因子として考えねばなるまい。この理由から National Aluminate の研究所では各種の試験法の条件を変え、ある特定の目的に使う防止剤の選択に当って、どのような条件で評価するのがよいかを検討した。

実 験

基本的に3種の試験法を採用し、それらの条件をいろいろに変えて実験した。系をかきまぜる程度によって静置式 (static)、中度かきまぜ式 (mild agitation)、および高度かきまぜ式 (vigorous agitation) とする。貯油タンクでは静置式の条件における腐食、タンカーやタンクローリーでは前の二つ、パイプラインでは後の二つが対象となる。方法はつぎに述べるごとくである。

1. 静置式試験

25×150mm の第1図のごとき試験管に 40cc の炭化水素油と蒸留水または人工海水 4 cc を採る。ふたをして 6hr、上下さかさに 45 rpm で回転してから停め、二相に分離させる。この中へ直径 0.25in、長さ 2.75in、研摩してナフサで洗った軟鋼 (SAE 1015) 棒をニクロム線ですす。この試験管を 72hr 静置し試験片を取出してサビの有無を調べる。

2. 中度かきまぜ式試験

直径 2in、高さ 4in の第2図のごときガラスビンに水と炭化水素油 (腐食防止剤入り) を採り、この中へ SAE 1010 の軟鋼板 (22ゲージ、1×2 in) を入れ、その約 $\frac{3}{4}$ が水相、 $\frac{1}{4}$ が油中にあるようにする。このビンを一定の振動装置にかけて 18hr ゆるく振動する。添加剤なしの場合と腐食率

第 1 図

* 訳者 村山健司 日本石油株式会社

** 1956年10月 NACE 大会提出論文

*** National Aluminate Corp.

(重量減から MPY で出す)を比較し、防食率が80%以上なら有効と見てよい。

3. 高度かきまぜ式試験

炭化水素油と水の混合物中に円筒形の試験片をつけ、第3図のような装置で激しくかきまぜ、24 hr 後に片を抜出して腐食の状態を調べる。詳細は ASTM D665-54 に述べてあるが、評価法を De Verter & Jasek⁶⁾ に従い、R-1 (全然サビのない状態)と R-2 (サビが2~3点出た程度)を合格とした。

変更した点はつぎのごとくである。

(1) 温度 燃料の種類と評価される使用条件に応じ適宜選定した。

(2) 重量減評価 サンドブラストした 22 ゲージの SAE 1010-1020 軟鋼板 (1×2in) を用い、試験後きれいにしてから重量減を出して評価する。なおこの実験では空気と窒素を各種の割合に混合して液中に吹込む。

(3) 軍規格試験 Mil.

Spec. 25017 によるが、

その主体は ASTM D665-54 である。ただ燃料としてイソオクタンを用い、腐食防止剤を加えたのち10%の蒸留水で流去 (leach) してから試験にかける。試験温度 100°F、試験にはさらにジェット燃料とガソリンをも用いた。腐食防止剤の添加量は、炭化水素に対する ppm で示す。

結果とその考察

1. かきまぜ

第1表にかきまぜる程度による試験結果の差異を示す。静置式と高度かきまぜ式試験では、自動車ガソリン-人工海水混合物について行った。高度にかきまぜると、25ppm で腐食防止する添加剤 A, B, C でも、静置式では著しく多量添加しなければ効力が期待できず、かつ A と B, C 間の差がはっきりでる。

これを考えると実際の場合には、どの程度かきまぜら

第 2 図

第 3 図

第1表 自動車ガソリン-人工海水系の腐食防止性に及ぼすかきまぜ程度の影響

腐食防止剤	腐食防止に必要な添加量 (ppm)	
	静 置 式	高度かきまぜ式
A	50	25
B	> 1000	25
C	> 1000	25

れるのか十分に考慮しなければならない。たとえば完全に静置状態にある貯蔵タンクや、かきまぜられる時期と共にながりの静置の期間もあるタンカーでは、Aのような機能をもつ腐食防止剤が必要となる。一方絶えずかきまぜられ、あるいは流れる状態にある系では、Aのように静置状態でも十分なほどの腐食防止性は必ずしも必要ではあるまい。

2. 水の組成

自動車ガソリンを用い、静置式試験法により、水中溶解全固形物 (TDS) を変化した場合の影響を調べた。その結果は第2表に示すごとく、防止剤によってこの影響は非常に差がある。脱イオン水の場合あるいは NaCl 100 ppm 程度の含有では、試験した A, B, C 3種の腐食防止剤は共に有効であるが、1000ppm 以上にもなると A

第2表 自動車ガソリン-水系の腐食防止性に及ぼす溶解全固形物量 (TDS) の影響

腐食防止剤	各種 TDS において腐食防止に必要な添加量				
	脱イオン水	100ppm NaCl	1000ppm NaCl	10000ppm NaCl	海 水
A	25	25	25	25~50	50
B	100	100	>1000	1000	>1000
C	100	—	1000	—	>1000

だけが有効である。これを見ると、防止剤の選択に当っては系内に存在する水の組成が、大きな因子であることがわらう。

また試験した防止剤については、第3表に示すように pH 3~8 の範囲では、pH の増加とともに徐々に腐食の

第3表 自動車ガソリン-人工海水系の中度かきまぜ式腐食試験における水の pH の影響

腐食防止剤	各種 pH における腐食の防止に必要な添加量 (ppm)			
	3	5	7	8
A	15	10	10	5
B	15	10	10	5

減少する傾向があるが、他の防止剤では異なる挙動をするかもしれない。

3. 溶存空気

重量減を測定する改変高度かきまぜ式腐食試験法により、酸素さらに正確には溶存空気の影響を調べた。溶解空気量は液中に絶えず空気を吹込むもの、25%空気、75%酸素混合気および酸素だけのものと3水準にして行った。その結果は第4表のごとく、用いた有機腐食防止剤の性能に対し、空気は逆効果のあることがわかる。

第4表 自動車ガソリン—人工海水系における腐食防止に及ぼす溶存空気の影響（高度かきまぜ式試験）

腐食防止剤	ガス相中各種空気量における腐食防止に必要な添加量（ppm）		
	100%	25%	0%
A	20	10	10
B	20	10	10

4. 温度

腐食防止剤の性能に及ぼす温度の影響は、イソオクタンと人工海水を用い、Military Spec. Test で調べた。第5表に示すごとく、きわめて興味ある結果が得られた。すなわち3種の防止剤中2種は、その性能が実際でも珍らしくない温度の範囲で、温度が上ると急に減退する。この理由については確かめていないが、温度が上昇

第5表 イソオクタン—人工海水系の腐食防止に及ぼす温度の影響（高度かきまぜ式試験）

腐食防止剤	各温度における腐食防止に必要な防止剤添加量（ppm）		
	75°F	100°F	140°F
A	20	20	30
B	15	35	100
C	15	30	100

すると一度できた保護膜が金属表面に付着できなくなるからであろう。理論的考察は本報告の目的外であるが、この理由には恐らくつぎのものが関係しているであろう。

- (1) 腐食防止剤と金属との間の結合のタイプ
- (2) 腐食防止剤と金属表面との間の吸着平衡
- (3) 水および油相への防止剤の溶解度増加
- (4) エネルギー増加に伴う防止剤配置(inhibitor configuration)の変化

5. 石油製品の組成

2種の条件について研究した。一つは一連の炭化水素を一種の自動車ガソリンおよびNo. 2 留出燃料油と比較した。もう一つは航空ガソリンとJP-4 ジェット燃料

の各種メーカーから得た試料の比較である。いずれの場合にも、試験は室温でMilitary Spec. によった。また航空ガソリンとジェット燃料については、静置式腐食試験をも行った。その結果異種炭化水素に関するものを第6表に、航空ガソリンのものを第7表、ジェット燃料の結果を第8表に示す。

第6表 各種炭化水素—人工海水系の腐食防止に及ぼす炭化水素種類の影響（高度かきまぜ式）

腐食防止剤	腐食防止に必要な添加量（ppm）					
	ヘプタン	イソオクタン	シクロヘキサン	トルエン	自動車ガソリン	No. 2 留出油
A	15	20	10	15	25	25
B	15	15	30	15	25	35

第7表 腐食防止に対する航空ガソリンの種類の影響

腐食防止剤	試験条件	腐食防止に必要な添加量（ppm）		
		ガソリンNo. 1	ガソリンNo. 2	ガソリンNo. 3
A	高度・海水	25	20	25
B	”	10	10	10
C	”	30	15	25
A	静・海水	50	250	100
B	”	1000	>1000	>1000
C	”	1000	>1000	>1000
A	静・脱イオン水	25	25	25
B	”	50	100	500
C	”	100	1000	500

第8表 腐食防止に及ぼすJP-4 ジェット燃料のタイプの影響

腐食防止剤	試験条件	腐食防止に必要な添加量（ppm）			
		No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
A	高度・人工海水	25	70	30	20
B	”	20	40	20	20
C	”	20	60	20	25
A	静置・人工海水	100	100	250	100
B	”	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
C	”	> 1000	> 1000	> 1000	> 1000
A	静置・脱イオン水	25	50	10	50
B	”	100	250	25	100
C	”	100	100	250	50

炭化水素—水系に対する腐食防止剤の効果が炭化水素の性質で異なるという事実は、第6表で見られるとおり

第9表 自動車ガソリン—人工海水系の腐食防止に
及ぼす時間の影響（中度かきまぜ式試験）

腐食防止剤 Aの濃度ppm	経過日数に伴う重量減 mg/in ²		
	1 日	3 日	14日
0	9.0	17.9	93.5
2.5	10.2	19.7	67.5
5	3.4	3.6	3.0
10	1.1	0.9	1.0

である。

各種航空ガソリンの腐食防止に必要な防止剤の添加量は第7表、一方ジェット燃料のそれを第8表に示した。これら航空ガソリンについては、静置式試験での差異はかなり大きい、かきまぜ式試験ではそれほど大きくない。このような傾向はジェット燃料でも見られ、さらにNo. 2が他よりずっと腐食性であることもうかがえる。

以上のように炭化水素組成の影響に関するデータはかなりの意義をもっている。実際の製品に入れる防止剤を評価するに当たって大切なことである。すなわち腐食防止剤の性能はガソリン、留出燃料油、ジェット燃料等製品の種類で異なることがあるだけでなく、同一種類の製品に添加した場合でもかなり差の出ることがある。

6. 時間の影響

腐食率が時間の経過とともにどのように変化するかを中度かきまぜ式方法で自動車ガソリンと人工海水を用いて検討した。腐食防止剤Aを用いた場合の結果を第9表に示す。5ppmでは1日以後はごく一部が有効であるよ

うに見えるが、3日または14日後ではそれ以上腐食が進んでいない。このようにして種々の濃度、時間の関数として得られたデータは、腐食防止剤添加量が余りに少ないとき、ある系がどのように挙動するかを予知するのに有効である。

このデータは、腐食防止剤とその濃度を選択する際に、時間という因子がもう一つ考慮しなければならぬ変数であることを示している。

総 括

石油製品に関係する腐食問題を実験室的に研究するには、腐食条件を実際に即したように選ばなければならぬことが示された。すなわちある特殊目的に適する腐食防止剤を選択するには、種々の因子たとえば温度、かきまぜの程度、石油製品の種類、水の性質、系の酸素含有量等を考慮しなければならぬ。本文記載のデータはこの点の説明に役立つ。実験に供した3種の腐食防止剤については、かきまぜの程度と水の溶解全固形物量とが、特に影響が大きかった。他の防止剤については他の因子が大きい影響を及ぼすかもしれない。

文 献

- 1) ASTM Method D665-54, Turbine Oil Rusting Test.
- 2) Federal Specifications VV-L-791, Lubricants, Liquid Fuels and Related Products; Method of Inspection, Sampling and Testing
- 3) R. Wieland and R.S. Treseder: *Corrosion*, 10, 401(1954)
- 4) A. Dravnieks and H.A. Cataldi: *Corrosion* 10, 224 (1954)
- 5) G.A. Marsh and E. Schaschl: Laboratory Method for Corrosion Inhibitor Evaluation, *Corrosion*, 12, 534t (1956) Nov.
- 6) P.L. De Verter and A.W. Jasek: *Corrosion*, 11, 261t—265t (1955)

地中に埋設するパイプの外部塗装材料の選び方について

水の通るパイプの内壁をライニングする時には、水の腐食性、流速、固形物の量、水温等は当然お考えでしょう。

普通に土壌の歪で内面のライニングが損傷を受けるとは考えも及びません。ところが、ワイオミングの発電所の18フートの水門の内部のコールタールエナメル塗装が、深傷とワニ皮のような空の傷が生じ、それが明らかに土壌の歪の作用だとわかりました。

1953年夏に塗装し、1956年の11月に発見されて、その損傷の大きいに驚かされました。傷は円板の中心線に沿ってひどく、約フートの高さまで円周部に沿って走り、しだいに軽いといった具合でした。最もひどい個所では内部の金属まで、ヒビ割れは到達してい

ました。パイプの高い所ほど傷は少なく、内面はほとんど一杯に乾いた粘土がついていましたが、ちょっとしたブローでとれる程度です。この損傷は一回の乾燥に原因があるようです。よく調べて見ますと、前の検査時に、よく泥を落していません。また、内部の塗装の上にたまった泥だからとて安心できない訳です。なるほど今までにそのような割目は見られませんが、将来運転でも休んだ時など、先と同じ環境におかれなくても限りません。休止の時にはよく泥を洗落されるか、水を張っておかれるとかしないと、せっかくすぐれた塗装をだめにすることもありましよう。

(*Corrosion*, 13, No. 8 トピック)

(S. F.)